



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 115 778**  
**A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84100160.5

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **A 61 N 1/04, A 61 N 1/36,**  
**A 61 B 5/04**

(22) Anmeldetag: 09.01.84

(30) Priorität: 11.01.83 DE 3300668

(71) Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT, Berlin**  
**und München Wittelsbacherplatz 2,**  
**D-8000 München 2 (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 15.08.84  
Patentblatt 84/33

(72) Erfinder: **Mund, Konrad, Dr., Langenbrucker Weg 6,**  
**D-8521 Uttenreuth (DE)**  
Erfinder: **Freller, Helmut, Steinbergstrasse 34a,**  
**D-8505 Röthenbach (DE)**  
Erfinder: **Hörauf, Friedrich, Wilhelm-Marx-Strasse 26,**  
**D-8500 Nürnberg (DE)**

(84) Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB IT NL

(54) **Elektrode für medizinische Anwendungen.**

(57) Zur Erweiterung des Angebots an wirksamen und brauchbaren Elektroden für medizinische Anwendungen wird eine Elektrode vorgeschlagen, die aus einem elektrisch leitenden Trägermaterial besteht und im aktiven Bereich eine poröse Schicht aus einem Carbid, Nitrid oder Carbonitrid wenigstens eines der Metalle Titan, Vanadium, Zirkonium, Niob, Molybdän, Hafnium, Tantal oder Wolfram aufweist.

**EP 0 115 778 A1**

0115778

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT  
Berlin und München

Unser Zeichen  
VPA 82 P 3375 E

5 Elektrode für medizinische Anwendungen

Die Erfindung betrifft eine Elektrode für medizinische Anwendungen, insbesondere eine implantierbare Reizelektrode.

10

Elektroden für medizinische Anwendungen gelangen in Form von Effektoren und Sensoren zum Einsatz. Unter Effektoren werden dabei Elektroden verstanden, mit denen eine Reizwirkung ausgeübt wird. Sensoren sind

15

Elektroden, mit denen gemessen wird. Beispiele für Effektoren sind Reizelektroden für Herzschrittmacher sowie Elektroden zur Reizung von Nerven und Muskeln. Als Sensoren kommen insbesondere Mikroelektroden zur Potentialaufnahme sowie EEG- und EKG-Elektroden in

20

Betracht, d.h. Elektroden zur Messung von Gehirn- bzw. Herzströmen.

Implantierbare Reizelektroden, beispielsweise für Herzschrittmacher, bestehen in den meisten Fällen aus einem

25

Elektrodenschaft mit einer isolierten Kabelzuleitung und aus einem Elektrodenkopf zur Übertragung der Stimulationsimpulse, d.h. dem aktiven oder wirksamen Bereich der Elektrode. An derartige Elektroden werden im wesentlichen zwei Forderungen gestellt:

30

1. Das Elektrodenmaterial muß körperverträglich sein, d.h. die Bildung von Bindegewebsschichten sollte, wenn sie nicht ohnehin unterbleibt, sehr gering sein; die Dicke sollte auf jeden Fall unter 100 µm bleiben. Außerdem soll die Reizschwelle weitgehend

35

konstant bleiben.

2. An der Phasengrenze Elektrode/Körperflüssigkeit soll sich eine hohe Doppelschichtkapazität ausbilden, so daß der Polarisationsanstieg während der Reizimpulse (0,5 bis 1 ms, 1 Hz, 10 mA, 10 mm<sup>2</sup>) kleiner als 0,1 V bleibt.

Die geforderte hohe Doppelschichtkapazität wirkt sich bei Reizelektroden, und auch allgemein bei Effektoren, günstig aus, weil durch den aufgeprägten Strom nur geringe Potentialänderungen entstehen, elektrochemische Reaktionen mit der Körperflüssigkeit weitgehend unterbleiben und der Energieaufwand gering ist. Im Falle von Sensoren, bei denen nur ein kleiner Meßstrom fließt, erleichtert eine hohe Kapazität der Elektroden die Erfüllung der Anforderungen, die an die Eingangs-impedanz von Verstärkern zu stellen sind; außerdem wird das Rauschen reduziert.

Die vorstehend genannten Forderungen werden in besonders hohem Maße von Elektroden erfüllt, bei denen der Elektrodenkopf, d.h. allgemein der aktive Bereich, aus Glaskohlenstoff besteht (siehe: DE-OS 26 13 072). Die hohe Doppelschichtkapazität von bis zu 0,1 F/cm<sup>2</sup> ( $\nu = 1$  Hz) wird durch eine Aktivierung der Oberfläche des Glaskohlenstoffs erreicht, wobei eine dünne, fest haftende Schicht aus Aktivkohle, d.h. eine Oberfläche mit mikroporöser Struktur, erhalten wird.

Aktivierter Glaskohlenstoff stellt somit ein Elektrodenmaterial mit großer Kapazität dar, das darüber hinaus auch eine gute Körperverträglichkeit aufweist, und kann deshalb die metallischen Materialien, wie Platin/Iridium für Reizelektroden, Platin und Wolfram für Mikroelektroden und Silber/Silberchlorid für EKG-Elektroden, ersetzen, welche eine Degenerierung des

angrenzenden Gewebes bewirken. Bei Glaskohlenstoff  
andererseits können aber Probleme hinsichtlich der  
mechanischen Bearbeitung (bei der Herstellung) und der  
Kontaktierung auftreten, was wiederum bei Metallelekt-  
5 troden nicht der Fall ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, die bislang bei  
Elektroden für medizinische Anwendungen hinsichtlich  
des Elektrodenmaterials auftretenden Probleme zu ver-  
10 meiden und somit das Angebot an wirksamen und brauch-  
baren Elektroden zu verbreitern.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die  
Elektrode aus einem elektrisch leitenden Trägermaterial  
15 besteht und im aktiven Bereich eine poröse Schicht aus  
einem Carbid, Nitrid oder Carbonitrid wenigstens eines  
der Metalle Titan, Vanadium, Zirkonium, Niob, Molybdän,  
Hafnium, Tantal oder Wolfram aufweist. Dabei soll der  
aktive Bereich wenigstens zum Teil eine derartige  
20 poröse Schicht aufweisen.

Die die Carbide, Nitride und Carbonitride bildenden  
Metalle sind sämtlich Elemente der vierten bis sechsten  
Nebengruppe des Periodensystems und zählen somit zu den  
25 sogenannten Übergangsmetallen. Carbide  $MeC$  und Nitride  
 $MeN$  der genannten Art ( $Me$  = Metall) sind beispielsweise  
 $TiC$ ,  $TiN$ ,  $ZrC$ ,  $ZrN$ ,  $TaC$  und  $TaN$ . Es handelt sich dabei  
im wesentlichen um die stöchiometrischen Verbindungen,  
Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis können  
30 aber gegeben sein. Die Carbonitride weisen die  
Zusammensetzung  $MeC_xN_{1-x}$  auf, wobei  $x$  einen Wert  
zwischen 0 und 1 annehmen kann; beispielhaft sei hierzu  
die Verbindung  $TiC_{0,5}N_{0,5}$  genannt. In allen Fällen  
können auch "gemischte" Verbindungen vorliegen, d.h.  $Me$   
35 kann für verschiedene Metalle stehen; eine derartige  
Verbindung ist beispielsweise das Carbid  $(W,Ti)C$ .

0115778

-4-

VPA 82 P 3375 E

Darüber hinaus können die genannten Verbindungen auch in Form von Gemischen zum Einsatz gelangen.

Bei der erfindungsgemäßen Elektrode weist die poröse  
 5 Schicht aus Metallcarbid, -nitrid oder -carbonitrid,  
 die gut elektronisch leitend ist, im allgemeinen eine  
 Dicke zwischen 1 und 100  $\mu\text{m}$  auf; vorzugsweise liegt  
 die Schichtdicke zwischen 5 und 50  $\mu\text{m}$ . Dabei ergeben  
 sich Doppelschichtkapazitäten von 10  $\text{mF}/\text{cm}^2$  bis zu  
 10 100  $\text{mF}/\text{cm}^2$ . Aufgrund dieser hohen Kapazität und der  
 sich daraus ergebenden niedrigen Polarisierung sowie der  
 durch eine gute Körperverträglichkeit bedingten Stabi-  
 lität der Reizschwelle sind die erfindungsgemäßen  
 Elektroden mit Elektroden aus aktiviertem Glaskohlen-  
 15 stoff vergleichbar. Hinsichtlich der Kontaktierung  
 weisen die erfindungsgemäßen Elektroden, da sie aus  
 elektrisch leitendem Material bestehen, gegenüber  
 Glaskohlenstoff-Elektroden aber Vorteile auf.

20 Bei Herzschrittmachern dauern die einzelnen Reizimpulse  
 0,5 bis 1 ms. Dies bedeutet, daß innerhalb dieser  
 kurzen Zeit der Strom weitgehend in die poröse Schicht  
 eindringen muß, um die Kapazität so weit wie möglich zu  
 nutzen. Dieses Ziel ist aber nur dann zu erreichen,  
 25 wenn der ohmsche Widerstand des Elektrolyten im Poren-  
 system ausreichend niedrig ist, wie dies bei der erfin-  
 dungsgemäßen Elektrode der Fall ist. Charakteristisch  
 ist dabei das Produkt aus volumenbezogener Kapazität  $c$ ,  
 spezifischem Widerstand  $\rho$  des Elektrolyten in den Poren  
 30 und dem Quadrat der Dicke  $d$  der porösen Schicht. Die  
 Grenzbedingung lautet:  $2 \cdot \rho \cdot c \cdot \rho \cdot d^2 \leq 1$ .

Die poröse Carbid-, Nitrid- oder Carbonitridschicht  
 befindet sich auf einem elektrisch leitenden Träger-  
 35 material. Dieses Trägermaterial muß im wesentlichen

BAD ORIGINAL



- blut- und gewebeverträglich, d.h. körperverträglich sein. Als Trägermaterial kommen bei der erfindungsgemäßen Elektrode deshalb Metalle und Metallegierungen, wie Elgiloy und nichtrostender Stahl (sogenannter
- 5 VA-Stahl), in Frage. Vorzugsweise werden Platin und Titan eingesetzt; daneben können aber auch andere Edelmetalle verwendet werden. Darüber hinaus kann das Trägermaterial beispielsweise auch aus mit Metall über-
- 10 zogenem Kunststoff bestehen. Bei der erfindungsgemäßen Elektrode weist zumindest der aktive Bereich die dünne poröse Schicht auf. Gegebenenfalls können aber auch andere (metallische) Bereiche der Elektrode mit einer derartigen Schicht versehen sein.
- 15 Bei der erfindungsgemäßen Elektrode kann sich zwischen dem Trägermaterial und der dünnen porösen Schicht vorteilhaft eine dichte Schicht befinden, die aus demselben Material besteht wie die poröse Schicht. So kann beispielsweise auf Titan als Elektrodenmaterial
- 20 zunächst eine dichte Titannitridschicht und dann eine poröse Titannitridschicht angeordnet sein. Durch die zusätzliche dichte Schicht kann eine Mischpotentialbildung verhindert werden. Darüber hinaus entfällt hierbei auch das Erfordernis, daß das Trägermaterial
- 25 körperverträglich sein muß. Die Dicke der dichten, d.h. nicht-porösen Schicht beträgt vorzugsweise zwischen 2 und 10  $\mu\text{m}$ .
- Die dünnen porösen Schichten werden vorzugsweise durch
- 30 reaktives Ionenplattieren, d.h. durch physikalische Dampfabscheidung, auf dem als Substrat dienenden Trägermaterial, wie Titan und Platin, aufgebracht. Dazu wird beispielsweise mit einem Elektronenstrahlverdampfer aus einem Vorrat des carbid-, nitrid- bzw. carbonitrid-
- 35 bildenden Metalls dieses Metall in einer stickstoff-

und/oder methanhaltigen Atmosphäre (daneben ist beispielsweise Argon als Inertgas vorhanden) verdampft und dann wird auf dem Substrat die entsprechende Metallverbindung, d.h. das Carbid, Nitrid oder

- 5 Carbonitrid, als dünne Schicht abgeschieden. Der  $N_2$ - bzw.  $CH_4$ -Partialdruck beträgt hierbei im allgemeinen etwa zwischen  $5 \cdot 10^{-3}$  und  $1 \cdot 10^{-1}$  mbar. Das reaktive Ionenplattieren kann aber auch mit einer Magnetron-sputterquelle erfolgen, wobei die Reaktionsgasdrücke  
10 für  $N_2$  bzw.  $CH_4$  etwa um eine Größenordnung niedriger liegen ( $4 \cdot 10^{-4}$  bis  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar).

- Bei der Herstellung einer Elektrode, bei der sich zwischen dem Trägermaterial und der porösen Schicht  
15 eine entsprechende dichte Schicht befindet, wird vorteilhaft so vorgegangen, daß während der Beschichtung des Substrats der  $N_2$ - und/oder  $CH_4$ -Partialdruck langsam erhöht wird, und zwar beispielsweise von einem Wert etwa zwischen  $2 \cdot 10^{-3}$   
20 und  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar auf einen Wert zwischen  $5 \cdot 10^{-3}$  und  $10^{-1}$  mbar. Bei einem derartigen Vorgehen bildet sich dann nämlich auf dem Substrat zuerst die dichte, d.h. nicht-poröse Schicht und nachfolgend die entsprechende poröse Schicht. Neben dem  $N_2$ - bzw.  $CH_4$ -Partialdruck ist  
25 die Bildung von dichten bzw. porösen Schichten im übrigen noch abhängig vom Ionenstrom der Gasentladung, die zwischen dem Substrat und dem Elektronenstrahlverdampfer gezündet wird.

- 30 Die erfindungsgemäße Elektrode eignet sich insbesondere für folgende Anwendungen:

- Reizelektroden

- Das Porensystem der porösen Schicht erzeugt eine hohe Doppelschichtkapazität, die beispielsweise für Reiz-  
35 elektroden von implantierbaren Herzschrittmachern angestrebt wird, um den Energieaufwand gering zu halten.



0115778

-7-

VPA 82 P 3375 E

- Mikroelektroden

Dies sind im einfachsten Fall dünne Drähte mit einem Durchmesser von weniger als 50  $\mu\text{m}$ , welche zugespitzt sind. Derartige Elektroden sind vorteilhaft im wesentlichen vollständig mit einer dünnen porösen Schicht versehen. Dabei bildet sich dann beim Eintauchen in den Elektrolyt an der (aktiven) Elektrodenspitze die hohe Doppelschichtkapazität aus, während die Poren der porösen Schicht längs des Elektrodenschaftes, d.h. des Drahtes, einen guten Haftgrund für die Isolation darstellen.

- EEG- und EKG-Elektroden

Auch hierbei ist die erzielbare hohe Kapazität wichtig. Wesentlich ist aber auch, daß die poröse Schicht auf dem Trägermaterial abriebfest verankert ist und die Elektrode - nach entsprechender Reinigung - somit mehrfach verwendet werden kann.

- Gegenelektroden

Vorteilhaft ist es beispielsweise, wenn Reiz- und Gegenelektrode aus demselben Material bestehen, weil dann keine materialbedingten Potentialdifferenzen auftreten können.

Anhand von Beispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

Bei den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurden jeweils Elektroden verwendet, deren poröse Schicht eine Dicke von ca. 30  $\mu\text{m}$  aufwies.

30

Zur Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften dienten beispielsweise mit Titanitrid beschichtete Titanbleche, die in einer Halbzellenanordnung mit 0,15 M NaCl als Elektrolyt untersucht wurden. Die

BAD ORIGINAL



0115778

-8-

VPA 82 P 3375 E

Elektroden stellten dabei ein Potential  $\varphi/H_2 \text{ rev} = 0,89 \text{ V}$  ein. Bei potentiodynamischer Belastung ergab sich zu Belastungsbeginn eine Doppelschichtkapazität von  $68 \text{ mF/cm}^2$ , die sich während einer Belastungsdauer von 88 h nicht änderte. Die Untersuchungen zeigten, daß bis zu einem Potential von  $1,1 \text{ V}$  keine Korrosion erfolgt, die Elektroden sind somit ausreichend stabil.

Zur Untersuchung der Körperverträglichkeit der Elektroden wurden sowohl Titanbleche mit einer schwarzen porösen TiN-Schicht als auch solche mit einer gelben dichten TiN-Schicht in den Oberschenkelmuskel von Katzen implantiert (Scheiben mit einem Durchmesser von  $10 \text{ mm}$ ). Nach einer Implantationsdauer von 5 Wochen ergaben sich zwischen den verschiedenen Proben, d.h. bei passiv implantierten Elektroden, hinsichtlich des Bindegewebswachstums keine Unterschiede. Darüber hinaus betrug die Dicke der Bindegewebsschicht bei allen Proben weniger als  $60 \mu\text{m}$ , d.h. es liegt eine nahezu ideale Gewebeverträglichkeit vor.

Aus Ti-Draht wurden Elektrodenköpfe in Form von Halbkugeln mit einem Durchmesser von  $2 \text{ mm}$  hergestellt. Diese Halbkugeln wurden mit porösem Titannitrid beschichtet, der Elektrodenschaft wurde mit einer Elgiloy-Wendel kontaktiert. Bei zur Implantation vorgesehenen Elektroden wird der Elektrodenschaft im übrigen stets mit einem geeigneten Material, wie Kunststoff, überzogen, so daß sich hierbei keine Probleme bezüglich der Körperverträglichkeit ergeben. Die Doppelschichtkapazität derartiger Reizelektroden, die potentiostatisch aus Impedanzmessungen ermittelt wurde, ergab sich - in  $0,15 \text{ M NaCl}$  - zu  $21,5 \text{ mF/cm}^2$  bei  $\gamma = 1 \text{ Hz}$ . Wegen der hohen Porosität der Schichten ist diese Kapazität aber bis zu Frequenzen von  $10 \text{ Hz}$  zugänglich.

0115778

-9-

VPA 82 P 3375 E

Im Tierversuch (Implantation der Reizelektroden im Oberschenkelmuskel von Katzen) wurde eine Kapazität von  $10,5 \text{ mF/cm}^2$  (bei  $\gamma = 1 \text{ Hz}$ ) ermittelt. Dieser Wert liegt - bedingt durch die Körperflüssigkeit - um ca. 50 %  
5 niedriger als der Wert der in-vitro-Messungen (NaCl). Wesentlich ist dabei aber, daß sich die Kapazitätswerte auch nach einer Implantationsdauer von 42 Tagen nicht veränderten. Während dieser Zeit bildete sich eine dünne Bindegewebsschicht mit einer Dicke zwischen 30  
10 und 60  $\mu\text{m}$ , was erneut die gute Gewebeverträglichkeit unter Beweis stellt.

Die erfindungsgemäße Elektrode kann auch mehrere Bereiche aufweisen, die mit einer porösen Schicht  
15 versehen sind. Diese Bereiche wechseln sich dann mit Bereichen ab, welche keine poröse Schicht aufweisen. Durch eine derartige geometrische Anordnung kann erreicht werden, daß die Stromdichte in bestimmte Richtungen ansteigt.

20

6 Patentansprüche

ORIGINAL

Patentansprüche

1. Elektrode für medizinische Anwendungen, insbesondere implantierbare Reizelektrode, d a d u r c h  
5 g e k e n n z e i c h n e t , daß sie aus einem elektrisch leitenden Trägermaterial besteht und im aktiven Bereich eine poröse Schicht aus einem Carbid, Nitrid oder Carbonitrid wenigstens eines der Metalle Titan, Vanadium, Zirkonium, Niob, Molybdän, Hafnium, Tantal  
10 oder Wolfram aufweist.
2. Elektrode nach Anspruch 1, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß die poröse Schicht eine Schichtdicke zwischen 1 und 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise  
15 zwischen 5 und 50  $\mu\text{m}$ , aufweist.
3. Elektrode nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß das Trägermaterial Titan oder Platin ist.  
20
4. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sich zwischen dem Trägermaterial und der porösen Schicht eine dichte Schicht aus einem entsprechenden  
25 Material wie die poröse Schicht befindet.
5. Elektrode nach Anspruch 4, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß die dichte Schicht eine Schichtdicke zwischen 2 und 10  $\mu\text{m}$  aufweist.  
30
6. Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h -  
n e t , daß sie mehrere Bereiche mit einer porösen Schicht aufweist, wobei die Bereiche mit poröser  
35 Schicht durch Bereiche ohne poröse Schicht voneinander getrennt sind.



Eur päisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0115778

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 84100160.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
Y	EP - A1 - O 054 781 (KONTRON) * Seite 3, Zeilen 14-16, 33-35; Seite 2, Zeile 31 - Seite 3, Zeile 2; Seite 1, Zeile 19 - Seite 2, Zeile 4; Seite 6, Zeilen 6-10 *	1	A 61 N 1/04 A 61 N 1/36 A 61 B 5/04
Y	US - A - 4 281 669 (MACGREGOR)	1	
A	* Spalte 3, Zeilen 8-31; Spalte 5, Zeilen 14-41; Spalte 9, Zeilen 7-9; Spalte 10, Zeilen 37-45; Spalte 19, Zeilen 22- 24 *	2,3	
A	EP - A1 - O 043 461 (SORIN BIO- MEDICA) * Seite 3, Zeilen 20-30; Seite 2, Zeilen 6-13 *	1-3	
A	DE - A1 - 2 702 240 (CASE WESTERN RESERVE UNIVERSITY) * Seite 9, Zeilen 2-16; Seite 10, Absatz 1; Seite 11, Ab- sätze 2,3 *	1,3	
A	IEEE TRANSACTIONS ON BIOMEDICAL ENGINEERING, Band BME-29, Nr. 4, April 1982, New York H. LERNER, R. ZAHRADNIK, M. BUCH- BINDER "Miniature Implantable Tantalum/Tantalum Oxide Stimula- ting Electrodes" Seiten 290-292	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 25-04-1984	Prüfer NEGWER
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument			



0115778  
Nummer der Anmeldung

## EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

**KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)**

EPA Form 1503.2 06.78

5,000,000